

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-019918

(43)Date of publication of application : 21.01.2000

(51)Int.Cl.

G03G 21/10  
G03G 5/05  
G03G 5/147  
G03G 9/08  
G03G 15/08

(21)Application number : 10-184603

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 30.06.1998

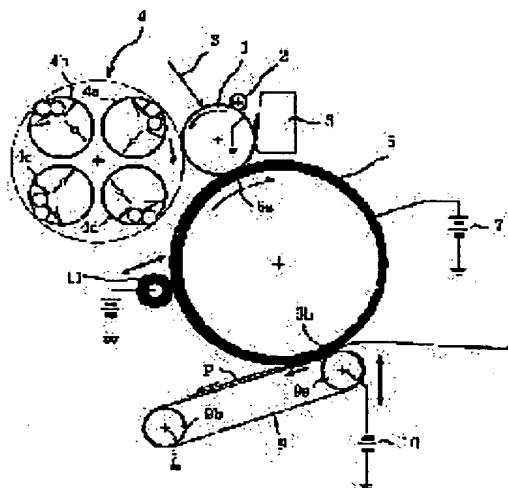
(72)Inventor : NAKAMURA TATSUYA  
KAWAKAMI HIROAKI  
MAGOME MICHIHISA

## (54) METHOD FOR IMAGE FORMING AND IMAGE FORMING DEVICE UNIT

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an image forming method capable of hardly causing cleaning defect, and obtaining the stable image, irrespective of a toner shape.

SOLUTION: As for this method for the image forming by removing the remaining toner on the electrostatic charge image carrier 1 by cleaning means 8, and fixing the toner image on transfer material P, the toner is provide with toner particles and foreign additive, of 100 to 150 shape modulus SF-1, 100 to 150 shape modulus SF-2, 4 to 10  $\mu$ m weight average grain size, and 3 to 8  $\mu$ m number average grain size, and moreover, the foreign additive is consisting of the multiple oxide of 5 to 100 nm number average grain size, the electrostatic charge image carrier is provided with a polycarbonate resin layer in which fluorinated resin particles are dispersed, as a surface layer, and equipped with cleaning means capable of rotating as the first cleaning means and blade cleaning means as the second cleaning means forming a contact angle beyond 85 degree with the water, and then, the cleaning blade is featured that the peak temp. of  $\tan. \delta$  is made at from 2 to 15° C.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

01.09.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-19918

(P2000-19918A)

(43) 公開日 平成12年1月21日 (2000.1.21)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)	
G 0 3 G 21/10		G 0 3 G 21/00	3 1 8	2 H 0 0 5
5/05	1 0 1	5/05	1 0 1	2 H 0 3 4
	1 0 3		1 0 3 B	2 H 0 6 8
5/147	5 0 2	5/147	5 0 2	2 H 0 7 7
	5 0 4		5 0 4	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-184603

(22) 出願日 平成10年6月30日 (1998.6.30)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 中村 達哉

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(72) 発明者 川上 宏明

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(74) 代理人 100096828

弁理士 渡辺 敏介 (外1名)

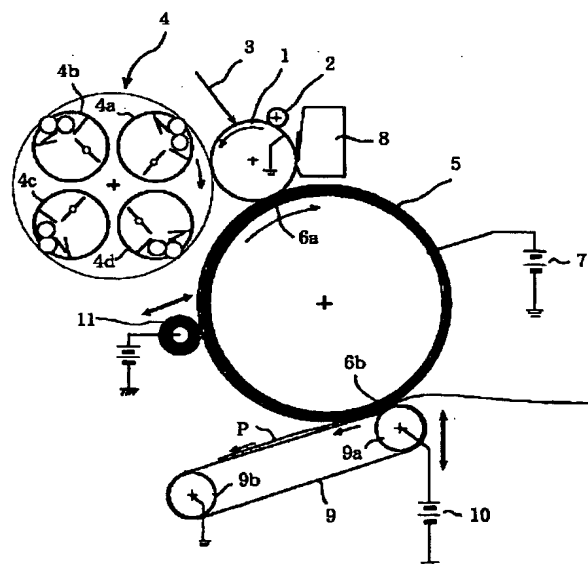
最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 画像形成方法及び画像形成装置ユニット

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 トナー形状によらず、クリーニング不良が発生しにくく、安定した画像が得られる画像形成方法を提供する。

【解決手段】 静電荷像担持体1上の残留トナーをクリーニング手段8で除去し、転写材P上のトナー画像を定着する画像形成方法において、トナーは、トナー粒子および外添剤を有し、形状係数SF-1が100~150であり、形状係数SF-2が100~150であり、重量平均粒径が4~10 $\mu$ mであり、個数平均粒径が3~8 $\mu$ mであり、外添剤は、個数平均粒径が5~100nmである複合酸化物粒子であり、静電荷像担持体は、表層として、含フッ素樹脂粒子が分散されているポリカーボネート樹脂層を有しており、水との接触角が85度以上であり、第1のクリーニング手段として回転するクリーニング手段と第2のクリーニング手段としてブレードクリーニング手段とを有し、クリーニングブレードは、 $\tan \delta$ のピーク温度が2~15℃であることを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 静電荷像担持体を帯電し、帯電された静電荷像担持体を露光して静電荷像を形成し、トナー担持体、該トナー担持体にトナーを塗布するためのトナー塗布手段および、トナーを保有するためのトナー容器を少なくとも有する現像装置ユニットにより静電荷像を現像してトナー画像を静電荷像担持体上に形成し、静電荷像担持体上のトナー画像を中間転写体を介して、または介さずに転写材へ転写し、静電荷像担持体上の残留トナーをクリーニング手段で除去し、転写材上のトナー画像を

定着する画像形成方法において、トナーは、トナー粒子および外添剤を有し、形状係数  $SF-1$  が  $100 \sim 150$  であり、形状係数  $SF-2$  が  $100 \sim 150$  であり、重量平均粒径が  $4 \sim 10 \mu m$  であり、個数平均粒径が  $3 \sim 8 \mu m$  であり、外添剤は、個数平均粒径が  $5 \sim 100 nm$  である複合酸化物粒子であり、

静電荷像担持体は、表層として、含フッ素樹脂粒子が分散されているポリカーボネート樹脂層を有しており、水との接触角が  $85$  度以上であり、クリーニング手段は、第 1 のクリーニング手段として回転するクリーニング手段と第 2 のクリーニング手段としてブレードクリーニング手段とを有し、ブレードクリーニング手段のクリーニングブレードは、 $\tan \delta$  のピーク温度が  $2 \sim 15^\circ C$  であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 2】 第 1 のクリーニング手段がブラシクリーニング手段であり、周速  $V1$  が  $10 \sim 1000 mm/sec$  であり、静電荷像担持体の周速  $V2$  が  $50 \sim 200 mm/sec$  であり、 $V1/V2$  の値が  $0.5 \sim 10$  である請求項 1 に記載の画像形成方法。

【請求項 3】 第 1 のクリーニング手段が脂肪酸金属塩を静電荷像担持体表面へ供給するための手段でもある請求項 1 又は 2 に記載の画像形成方法。

【請求項 4】 静電荷像を担持するための静電荷像担持体；該静電荷像担持体を帯電するための帯電手段；静電荷像をトナーにより現像してトナー画像を形成するための現像ユニット；及び転写後の静電荷像担持体の表面をクリーニングするためのクリーニング手段；を有する画像形成装置ユニットにおいて、

該現像ユニットは、静電荷像を現像するためのトナー、該トナーを担持し現像領域に搬送するためのトナー担持体、該トナー担持体にトナーを塗布するためのトナー塗布手段、およびトナーを保有するためのトナー容器を少なくとも有しており、

トナーは、トナー粒子および外添剤を有し、形状係数  $SF-1$  が  $100 \sim 150$  であり、形状係数  $SF-2$  が  $100 \sim 150$  であり、重量平均粒径が  $4 \sim 10 \mu m$  であり、個数平均粒径が  $3 \sim 8 \mu m$  であり、外添剤は、個数平均粒径が  $5 \sim 100 nm$  である複合酸化物粒子であ

り、

静電荷像担持体は、表層として、含フッ素樹脂粒子が分散されているポリカーボネート樹脂層を有しており、水との接触角が  $85$  度以上であり、

クリーニング手段は、第 1 のクリーニング手段として回転するクリーニング手段と第 2 のクリーニング手段としてブレードクリーニング手段とを有し、ブレードクリーニング手段のクリーニングブレードは、 $\tan \delta$  のピーク温度が  $2 \sim 15^\circ C$  であることを特徴とする画像形成装置ユニット。

【請求項 5】 第 1 のクリーニング手段がブラシクリーニング手段であり、周速  $V1$  が  $10 \sim 1000 mm/sec$  であり、静電荷像担持体の周速  $V2$  が  $50 \sim 200 mm/sec$  であり、 $V1/V2$  の値が  $0.5 \sim 10$  である請求項 4 に記載の画像形成装置ユニット。

【請求項 6】 第 1 のクリーニング手段が脂肪酸金属塩を静電荷像担持体表面へ供給するための手段でもある請求項 4 又は 5 に記載の画像形成装置ユニット。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、静電荷潜像を顕在化するための画像形成方法及び画像形成装置ユニットに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法としては多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、ついで該潜像をトナーで現像を行って可視像として、必要に応じて紙などの転写材にトナー画像を転写した後、熱・圧力などにより転写材上にトナー画像を定着して複写物又は印刷物を得るものである。

【0003】また、トナーを用いて現像する方法あるいは、トナー画像を定着する方法としては、従来各種の方法が提案されている。

【0004】従来、これらの目的に使用するトナーは、一般的に熱可塑性樹脂中に染料または顔料からなる着色剤を溶解混練し、均一に分散させた後、微粉碎装置により微粉碎し、微粉碎物を分級機により分級して所望の粒径を有するトナーを製造してきた。

【0005】この製造方法ではかなり優れたトナーを製造し得るが、ある種の制限、すなわち、トナー用材料の選択範囲に制限がある。例えば、樹脂着色剤分散体が十分にもろく、経済的に可能な製造装置で微粉碎し得るものでなければならない。ところが、これらの要求を満たすために樹脂着色剤分散体をもろくすると、該分散体を実際に高速で微粉碎した場合、形成された粒子の粒径範囲が広くなりやすく、特に比較的大きな割合で微粒子がこれに含まれるという問題が生じる。さらに、このように脆性の高い材料から得られるトナーは、複写機等の現像器中でさらなる粉化を受けやすい。また、この製造方

法では、着色剤等の固体微粒子を樹脂中に完全に均一分散することは困難であり、その分散の度合によっては、画像形成時におけるカブリの増大、画像濃度低下、混色性あるいは透明性の不良の原因となるので、着色剤の分散には十分な注意を払わなければならない。また、粉碎粒子の破断面に着色剤が露出することにより、現像特性の変動を引き起こす場合もある。

【0006】一方、これら粉碎法によるトナーの問題点を克服するため、特公昭36-10231号、同43-10799号および同51-14895号公報等による懸濁重合法トナーを始めとして、各種重合法トナーやその製造方法が提案されている。例えば、懸濁重合法トナーでは、重合性単量体、着色剤および重合開始剤、さらに必要に応じて架橋剤、荷電制御剤、その他添加剤を均一に溶解または分散せしめて単量体組成物とした後、該単量体組成物を分散安定剤を含有する媒体、例えば、水相中に適当な攪拌機を用いて分散し、同時に重合反応を行わせ所望の粒径を有するトナー粒子を得る。この方法では、粉碎工程が全く含まれないため、トナーに脆性が  
10  
20  
必要でなく、樹脂として軟質の材料を使用することができ、また、粒子表面への着色剤の露出が発生せず、均一な摩擦帯電性を有するトナーが得られるという利点がある。また、得られるトナーの粒度分布が比較的シャープなことから分級工程を省略または、分級したとしても、高収率でトナーが得られる。

【0007】しかしながら、トナー形状がほぼ球形であるがために、従来のブレードクリーニング方式では、クリーニング不良が発生しやすいという問題点がある。

【0008】これは、静電荷像担持体（以下、感光ドラムと呼ぶ）が回転駆動される際に表面に当接するクリーニングブレードがびびり、この時に生じる感光ドラム表面とクリーニングブレードとの僅かな間隙を、ほぼ球形状のトナーがすり抜け易いためと考えられている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、トナー形状によらず、クリーニング不良が発生しにくく、安定した画像が得られる画像形成方法及び画像形成装置ユニットを提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、静電荷像担持体を帯電し、帯電された静電荷像担持体を露光して静電荷像を形成し、トナー担持体、該トナー担持体にトナーを塗布するためのトナー塗布手段および、トナーを保有するためのトナー容器を少なくとも有する現像装置ユニットにより静電荷像を現像してトナー画像を静電荷像担持体上に形成し、静電荷像担持体上のトナー画像を中間転写体を介して、または介さずに転写材へ転写し、静電荷像担持体上の残留トナーをクリーニング手段で除去し、転写材上のトナー画像を定着する画像形成方法において、トナーは、トナー粒子および外添剤を有  
40  
50

し、形状係数 $SF-1$ が $100 \sim 150$ であり、形状係数 $SF-2$ が $100 \sim 150$ であり、重量平均粒径が $4 \sim 10 \mu m$ であり、個数平均粒径が $3 \sim 8 \mu m$ であり、外添剤は、個数平均粒径が $5 \sim 100 nm$ である複合酸化物粒子であり、静電荷像担持体は、表層として、含フッ素樹脂粒子が分散されているポリカーボネート樹脂層を有しており、水との接触角が $85$ 度以上であり、クリーニング手段は、第1のクリーニング手段として回転するクリーニング手段と第2のクリーニング手段としてブレードクリーニング手段とを有し、ブレードクリーニング手段のクリーニングブレードは、 $\tan \delta$ のピーク温度が $2 \sim 15^\circ C$ であることを特徴とする画像形成方法に関する。

【0011】さらに、本発明は、静電荷像を担持するための静電荷像担持体；該静電荷像担持体を帯電するための帯電手段；静電荷像をトナーにより現像してトナー画像を形成するための現像ユニット；及び転写後の静電荷像担持体の表面をクリーニングするためのクリーニング手段；を有する画像形成装置ユニットにおいて、該現像ユニットは、静電荷像を現像するためのトナー、該トナーを担持し現像領域に搬送するためのトナー担持体、該トナー担持体にトナーを塗布するためのトナー塗布手段、およびトナーを保有するためのトナー容器を少なくとも有しており、トナーは、トナー粒子および外添剤を有し、形状係数 $SF-1$ が $100 \sim 150$ であり、形状係数 $SF-2$ が $100 \sim 150$ であり、重量平均粒径が $4 \sim 10 \mu m$ であり、個数平均粒径が $3 \sim 8 \mu m$ であり、外添剤は、個数平均粒径が $5 \sim 100 nm$ である複合酸化物粒子であり、静電荷像担持体は、表層として、含フッ素樹脂粒子が分散されているポリカーボネート樹脂層を有しており、水との接触角が $85$ 度以上であり、クリーニング手段は、第1のクリーニング手段として回転するクリーニング手段と第2のクリーニング手段としてブレードクリーニング手段とを有し、ブレードクリーニング手段のクリーニングブレードは、 $\tan \delta$ のピーク温度が $2 \sim 15^\circ C$ であることを特徴とする画像形成装置ユニットに関する。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明に使用されるトナーの形状係数 $SF-1$ 及び $SF-2$ は、 $100 \sim 150$ が好ましい。

【0013】トナーの形状係数 $SF-1$ は球形度合を示し、 $150$ より大きいと、球形から徐々に不定形となる。 $SF-2$ は凹凸度合を示し、 $150$ より大きいとトナー粒子表面の凹凸が顕著となるため、トナーの均一帯電性が損なわれる。

【0014】本発明に用いられる形状係数を示す $SF-1$ 、 $SF-2$ とは、日立製作所製FE-SEM（S-800）を用いトナー像を $100$ 個無作為にサンプリングし、その画像情報はインターフェースを介してニコレ社

製画像解析装置 (L u z e x 3) に導入し解析を行い、下式より算出し得られた値を本発明においては形状係数 SF-1、SF-2 と定義した。

【0015】

【数1】

$$SF-1 = \frac{(MXLNG)^2}{AREA} \times \frac{\pi}{4} \times 100$$

$$SF-2 = \frac{(PERI)^2}{AREA} \times \frac{1}{4\pi} \times 100$$

[AREA: トナーの投影画像の面積、MXLNG: トナーの投影画像の絶対最大長、PERI: トナーの投影画像の周長]

【0016】本発明に使用されるトナーの重量平均粒径は、4~10 μm が好ましい。重量平均粒径が 4 μm に満たない場合、本発明の構成であってもクリーニングブレードをトナーがすり抜けてしまいクリーニング不良が発生する。10 μm より大きいと、トナー飛散、カブリが発生し、高精細な画像が得られない。個数平均粒径は 3~8 μm が好ましく、3 μm に満たない場合、本発明の構成であってもクリーニングブレードをトナーがすり抜けてしまいクリーニング不良が発生する。8 μm より大きいと、トナー飛散、カブリが発生し、高精細な画像が得られない。

【0017】トナーの平均粒径及び粒度分布の測定装置としては、コールターカウンター T A - I I あるいはコールターマルチサイザー I I (コールター社製) を用いる。電解液は 1 級塩化ナトリウムを用いて、約 1% NaCl 水溶液を調製する。

【0018】測定方法としては、前記電解水溶液 100~150 ml 中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を 0.1~5 ml 加え、更に測定試料を 2~20 mg 加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約 1~3 分間分散処理を行ない、前記測定装置により、アパーチャーとして 100 μm アパーチャーを用いて、トナーの体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出した。それから、本発明に係わる体積分布から求めた体積基準の重量平均粒径 (D4) (各チャンネルの代表値をチャンネル毎の代表値とする) を求めた。

【0019】また、本発明のトナー表面には、外添剤として、個数平均粒径が 5~100 nm である複合酸化物粒子が存在することが好ましい。個数平均粒径が 5 nm に満たない場合、トナーの流動性が良すぎてクリーニングブレードをトナーがすり抜けてしまいクリーニング不良が発生しやすくなる。また、100 nm より大きくなると、トナーの流動性が悪化し、ベタ画像、ハーフトーン画像の均一性が無くなる。

【0020】外添剤の個数平均粒径は、トナー表面を電子顕微鏡で 20 万倍に拡大した画像から、無作為に抽出した 100 個の外添剤から測定した。

【0021】一方、本発明に使用される静電荷像担持体は、表層が、含フッ素樹脂粒子が分散されているポリカーボネート樹脂層であり、水との接触角が 85 度以上である。

【0022】これは、クリーニングブレードと静電荷像担持体との間の摩擦を低減でき、またトナーの静電荷像担持体への付着力を低減でき、トナーのすり抜け、融着の発生を抑制できることによるものである。静電荷像担持体表層が、水との接触角が 85 度に満たない場合、トナーとの付着力が高くなりすぎ好ましくない。

【0023】また、本発明のクリーニング手段は、第 1 のクリーニング手段として回転するクリーニング手段と第 2 のクリーニング手段としてブレードクリーニング手段とを有している。

【0024】更に、第 1 のクリーニング手段は、ブラシクリーニング手段であることが好ましく、更には脂肪酸金属塩を静電荷像担持体表面へ供給する手段でもあることが好ましい。該手段により、表面離型性の高いフッ素樹脂粒子が分散されているポリカーボネート樹脂層担持体表面であっても脂肪酸金属塩を均一に塗布することが可能となり、像担持体表面の滑り性を均一に著しく向上できる。

【0025】更に好ましくは、第 1 のブラシクリーニング手段の周速 V1 が 10~1000 mm/sec であり、静電荷像担持体の周速 V2 が 50~200 mm/sec であり、V1/V2 の値が 0.5~10 であることが好ましい。ブラシクリーニング手段の回転方向は、静電荷像担持体に対して、順回転、逆 (カウンター) 回転どちらでもかまわない。なお、本発明の V1/V2 の値の好ましい範囲は、カウンター方向に換算された値である。V1/V2 の値が 10 mm/sec に満たない場合、脂肪酸金属塩を均一に塗布することが困難となり、逆に 1000 mm/sec を超えると、静電荷像担持体表面を傷つけやすくなり好ましくない。

【0026】更に、本発明の第 2 のクリーニング手段に使用されるクリーニングブレードは、tan δ のピーク温度が 2~15℃であることが好ましい。tan δ のピーク温度が 2℃に満たない場合、高温高湿の環境下でブレードがめくれやすくなり、クリーニング不良が発生してしまう。一方、15℃を超えてしまうと低温低湿環境下で、ブレードの欠けや、トナーすり抜けが発生しやすくなり、好ましくない。

【0027】本発明の tan δ のピーク温度は、レオメトリック社製 RSA2 にて測定を行った。

【0028】本発明に使用されるトナーについて、さらに詳細に説明する。

【0029】本発明のトナーには、定着性を改善するために、低軟化点物質が含有されていることが好ましく、ASTM D3418-8 に準拠し測定された主体極大ピーク値が、40~90℃を示す化合物が好ましい。極

大ピークが40℃未満であると低軟化点物質の自己凝集力が弱くなり、結果として耐高温オフセット性が弱くなり好ましくない。一方、極大ピークが90℃を超えると定着温度が高くなり、好ましくない。更に直接重合方法によりトナーを得る場合においては、水系で造粒・重合を行うため極大ピーク値の温度が高いと主に造粒中に低軟化点物質が析出してきて懸濁系を阻害するため好ましくない。

【0030】本発明の極大ピーク値の温度の測定には、例えばパーキンエレマー社製DSC-7を用いる。装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。サンプルはアルミニウム製パンを用い対照用に空パンをセットし、昇温速度10℃/minを測定を行った。

【0031】具体的にはパラフィンワックス、ポリオレフィンワックス、フィッシュアトロブシェワックス、アミドワックス、高級脂肪酸、エステルワックス及びこれらの誘導体又はこれらのグラフト/ブロック化合物等が利用できる。

【0032】該低軟化点物質はトナー中へ3～30重量%添加することが好ましい。仮に3重量%未満の添加では定着性が低下し、また30重量%を超える場合は、重合法による製造においても造粒時にトナー粒子同士の合一が起きやすく、粒度分布の広いものが生成しやすく、本発明には不適當であった。低軟化点物質を内包化せしめる具体的方法としては、水系媒体中での材料の極性を主要単量体より低軟化点物質の方を小さく設定し、更に少量の極性の大きな樹脂又は単量体を添加せしめることで低軟化点物質を外添樹脂で被覆した所謂コア/シェル構造を有するトナーを得ることができる。

【0033】トナーの粒度分布制御や粒径の制御は、難水溶性の無機塩や保護コロイド作用をする分散剤の種類や添加量を変える方法や機械的装置条件例えばローターの周速・パス回数・攪拌羽根形状等の攪拌条件や容器形状又は、水溶液中での固形分濃度等を制御することにより所定の本発明のトナーを得ることができる。

【0034】本発明において、コア/シェル構造のトナーの断面を測定する具体的方法としては、常温硬化性のエポキシ樹脂中にトナーを十分分散させた後温度40℃の雰囲気中で2日間硬化させ得られた硬化物を四三酸化ルテニウム、必要により四三酸化オスミウムを併用し染色を施した後、ダイヤモンド歯を備えたマイクロトームを用い薄片状のサンプルを切り出し透過電子顕微鏡(TEM)を用いトナーの断面形態を測定した。本発明においては、用いる低軟化点物質と外殻を構成する樹脂との若干の結晶化度の違いを使用して材料間のコントラストを付けるため四三酸化ルテニウム染色法を用いることが好ましい。

【0035】本発明に用いられる重合性単量体としては、スチレン、o-(m-, p-)ーメチルスチレン、m

(p-)ーエチルスチレン等のスチレン系単量体；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ステアシル、(メタ)アクリル酸ベヘニル、(メタ)アクリル酸2ーエチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチル等の(メタ)アクリル酸エステル系単量体；ブタジエン、イソプレン、シクロヘキセン、(メタ)アクリロニトリル、アクリル酸アミド等のエン系単量体が好ましく用いられる。これらは、単独または一般的には出版物ポリマーハンドブック第2版I I I - p 139~192 (John Wiley & Sons 社製)に記載の理論ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が、40~75℃を示すように単量体を適宜混合し用いられる。理論ガラス転移温度が40℃未満の場合には、トナーの保存安定性や現像剤の耐久安定性の面から問題が生じ、一方75℃を超える場合は定着点の上昇をもたらす、特にフルカラートナーの場合においては各色トナーの混色が不十分となり色再現性に乏しく、更にOHP画像の透明性を著しく低下させ高画質の面から好ましくない。

【0036】結着樹脂の分子量は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィ)により測定される。具体的なGPCの測定方法としては、予めトナーをソックスレー抽出器を用いトルエン溶剤で20時間抽出を行った後、ロータリーエバポレーターでトルエンを留去せしめ、更に低軟化点物質は溶解するが結着樹脂は溶解し得ない有機溶剤、例えばクロロホルム等を加え十分洗浄を行った後、THF(テトラヒドロフラン)に可溶した溶液をポア径が0.3μmの耐溶剤性メンブランフィルターでろ過したサンプルをウォーターズ社製150Cを用い、カラム構成は昭和電工製A-801、802、803、804、805、806、807を連結し、標準ポリスチレン樹脂の検量線を用い分子量分布を測定し得る。得られた樹脂成分の数平均分子量(M<sub>n</sub>)は5000~100000であり、重量平均分子量(M<sub>w</sub>)と数平均分子量(M<sub>n</sub>)の比(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)は2~100を示す結着樹脂が本発明には好ましい。

【0037】また、本発明においては、コア/シェル構造を有するトナーを製造する場合、極性樹脂を添加せしめることが特に好ましい。本発明に用いられる極性樹脂としては、スチレンと(メタ)アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂が好ましく用いられる。該極性樹脂は、単量体と反応しうる不飽和基を分子中に含まないものが特に好ましい。仮に多くの不飽和基を有する極性樹脂を含む場合においては、外殻樹脂層を形成する単量体と架橋反応が起き、特に、フルカラー用トナーとしては、極めて高分子量になり四色トナーの混色には不利となり好ましくない。

【0038】また、本発明においては、トナーの表面にさらに最外殻樹脂層を設けても良い。該最外殻樹脂層のガラス転移温度は、耐ブロッキング性のさらなる向上のため外殻樹脂層のガラス転移温度以上に設計されることが好ましい。また、該最外殻樹脂層には帯電性向上のため極性樹脂や荷電制御剤が含有されていることが好ましい。

【0039】該最外殻層を設ける方法としては、特に限定されるものではないが例えば以下のような方法が挙げられる。

【0040】1. 重合反応後半または終了後、反応系中に必要に応じて、極性樹脂、荷電制御剤、架橋剤等を溶解、分散したモノマーを添加し重合粒子に吸着させ、重合開始剤を添加し重合を行う方法。

【0041】2. 必要に応じて、極性樹脂、荷電制御剤、架橋剤等を含有したモノマーからなる乳化重合粒子またはソープフリー重合粒子を反応系中に添加し、重合粒子表面に凝集、必要に応じて熱等により固着させる方法。

【0042】3. 必要に応じて、極性樹脂、荷電制御剤、架橋剤等を含有したモノマーからなる乳化重合粒子またはソープフリー重合粒子を乾式で機械的にトナー粒子表面に固着させる方法。

【0043】本発明に用いられる着色剤は、黒色着色剤としてカーボンブラック、磁性体、以下に示すイエロー／マゼンタ／シアン着色剤を用い黒色に調色されたものが利用される。

【0044】イエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。具体的には、C. I. ピグメントイエロー 12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、109、110、111、128、129、147、168、180 等が好適に用いられる。

【0045】マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が用いられる。具体的には、C. I. 1. ピグメントレッド 2、3、5、6、7、23、48：2、48：3、48：4、57：1、81：1、122、144、146、166、169、177、184、185、202、206、220、221、254 が特に好ましい。

【0046】シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アンスラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が利用できる。具体的には、C. I. ピグメントブルー 1、7、15、15：1、15：2、

15：3、15：4、60、62、66 等が特に好適に利用できる。

【0047】これらの着色剤は、単独又は混合し更には固溶体の状態で用いることができる。本発明の着色剤は、カラートナーの場合、色相角、彩度、明度、耐候性、OHP 透明性、トナー中への分散性の点から選択される。該着色剤の添加量は、樹脂 100 重量部に対し 1～20 重量部添加して用いられる。

【0048】黒色着色剤として磁性体を用いた場合には、他の着色剤と異なり樹脂 100 重量部に対し 40～150 重量部添加して用いられる。

【0049】本発明に用いられる荷電制御剤としては、公知のものが利用できるが、カラートナーの場合は、特に、無色でトナーの帯電スピードが速く且つ一定の帯電量を安定して維持できる荷電制御剤が好ましい。更に本発明において直接重合方法を用いる場合には、重合阻害性が無く水系への可溶化物の無い荷電制御剤が特に好ましい。

【0050】具体的化合物としては、ネガ系としてサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸、それらの誘導体の金属化合物、スルホン酸、カルボン酸を側鎖に持つ高分子型化合物、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリウムアレーン等が利用でき、ポジ系として四級アンモニウム塩、該四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物等が好ましく用いられる。

【0051】該荷電制御剤の添加量は、樹脂 100 重量部に対し 0.5～10 重量部が好ましい。しかしながら、本発明において荷電制御剤の添加は必須ではなく、二成分現像方法を用いた場合においては、キャリアとの摩擦帯電を利用し、非磁性一成分ブレードコーティング現像方法を用いた場合においてもブレード部材やスリーブ部材との摩擦帯電を積極的に利用することでトナー中に必ずしも荷電制御剤を含む必要はない。

【0052】本発明で直接重合法を利用する場合には、重合開始剤として、例えば、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソプロチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソプロチロニトリル等のアゾ系重合開始剤；ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド等の過酸化化合物系重合開始剤が用いられる。

【0053】該重合開始剤の添加量は、目的とする重合度により変化するが一般的には単量体に対し 0.5～20 重量%添加され用いられる。開始剤の種類は、重合方法により若干異なるが、十時間半減期温度を参考に、単



独又は混合し利用される。

【0054】重合度を制御するため公知の架橋剤・連鎖移動剤・重合禁止剤等を更に添加し用いることも可能である。

【0055】本発明のトナー製造方法として懸濁重合を利用する場合には、用いる分散剤として例えば無機系酸化物として、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ、磁性体、フェライト等が挙げられる。有機系化合物としては、例えばポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプン等が水相に分散させて使用される。

【0056】これら分散剤は、重合性単量体組成物100重量部に対して0.2～10.0重量部を使用することが好ましい。

【0057】これら分散剤は、市販のものをそのまま用いても良いが、細かい均一な粒度を有す分散粒子を得るために、分散媒中にて高速攪拌下にて該無機化合物を生成させて得ることもできる。

【0058】例えば、リン酸三カルシウムの場合、高速攪拌下において、リン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合することで懸濁重合方法に好ましい分散剤を得ることができる。

【0059】また、これら分散剤に、0.001～0.1重量部の界面活性剤を併用しても良い。具体的には市販のノニオン、アニオン、カチオン型の界面活性剤が利用でき、例えばドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等が好ましく用いられる。

【0060】本発明で用いるトナーの製造に直接重合方法を用いる場合、以下の如き製造方法によって、具体的にトナーを製造することができる。

【0061】単量体中に低軟化点物質からなる離型剤、着色剤、荷電制御剤、重合開始剤その他の添加剤を加え、ホモジナイザー・超音波分散機等によって均一に溶解または分散せしめた単量体組成物を、分散安定剤を含有する水相中に通常の攪拌機またはホモキサー、ホモジナイザー等により分散せしめる。懸濁重合法においては、通常単量体系100重量部に対して水300～3000重量部を分散媒として使用するのが好ましい。

【0062】好ましくは単量体組成物からなる液滴が所望のトナー粒子のサイズを有するように攪拌速度・時間を調整し、造粒する。その後は分散安定剤の作用によ

り、粒子状態が維持され、且つ粒子の沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。重合温度は40℃以上、一般的には50～90℃の温度に設定して重合を行う。また、重合反応後半に昇温しても良く、更に、未反応の重合性単量体、副生成物等を除去するために反応後半、又は、反応終了後に一部水系媒体を留去しても良い。

【0063】反応終了後、pH調整をし、分散安定剤を溶解せしめ、生成したトナー粒子を洗浄、ろ過により回収し、乾燥する。

【0064】本発明のトナーに使用される外添剤としては、例えば、以下のようなものが用いられる。

【0065】金属酸化物（酸化アルミニウム、酸化チタン、チタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、酸化マグネシウム、酸化クロム、酸化錫、酸化亜鉛など）・窒化物（窒化ケイ素など）・炭化物（炭化ケイ素など）・金属塩（硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウムなど）・脂肪酸金属塩（ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなど）・カーボンブラック・シリカなど。

【0066】これら外添剤は、トナー粒子100重量部に対し、0.01～10重量部が用いられ、好ましくは0.05～5重量部が用いられる。これら外添剤は、単独で用いても、また、複数併用しても良い。それぞれ、疎水化処理を行ったものが、より好ましい。

【0067】次に、本発明の画像形成方法及び画像形成装置ユニットについて、図面を用いて詳細に説明する。

【0068】図1は、本発明に係る画像形成装置（特にカラー画像形成装置）を説明する構成図である。図1において、1は第1の静電荷像担持体としての感光ドラムであり、OPC等の感光材料がアルミニウム等のシリンダ状の基体の外周面に形成されているが、その詳しい構成については後述する。

【0069】前記感光ドラム1は矢印の方向に所定の周速度をもって回転駆動され、まず、その表面は接触帯電手段としての帯電ローラ2によって、暗部電位 $V_D$ として-700Vに一樣帯電される。次に、第1の画像情報に応じてON/OFF制御された露光手段としてのレーザビーム3による走査露光が施され、明部電位 $V_L$ として-100Vの第1の静電潜像が形成される。このように形成された静電潜像は、現像装置としての現像ユニット4により、現像、可視化されるが、この現像ユニット4は、例えば、第1色目のトナーとしてイエロートナーが内包された第1の現像ユニット4a、第2色目のトナーとしてマゼンタトナーが内包された第2の現像ユニット4b、第3色目のトナーとしてシアントナーが内包された第3の現像ユニット4c、第4色目のトナーとしてブラックトナーが内包された第4の現像ユニット4dを一体化した構成となっており、まず前記第1の静電潜像は、第1色目のトナーとしてイエロートナーが内包された第1の現像ユニット4aにより現像、可視化される。現像方法としては、ジャンピング現像法、二成分現

像法、FEED現像法などが用いられ、イメージ露光と反転現像とを組み合わせる用いられることが多い。

【0070】可視化された第1色目のトナー画像は、回転駆動される第2の像担持体としての中間転写体5と対向する第1の転写部位6aにおいて、中間転写体5表面に静電転写（一次転写）される。前記中間転写体5は、転写材としての記録材の長さよりも若干長い周長を有し、前記感光ドラム1に対して所定の押圧力をもって圧接されつつ、感光ドラムの周速度と略等速の周速度をもって感光ドラム1の回転方向に対して順方向に回転駆動される。そして、前記のように感光ドラム1表面に形成されたトナー画像は、第1の転写手段としての高圧電源7により前記中間転写体5に対して、トナーの帯電極性とは逆極性の電圧（一次転写バイアス）が印加されることにより、中間転写体5表面に静電転写（一次転写）される。

【0071】なお、一次転写が終了した感光ドラム1表面に若干量残存する残留トナーは、クリーニング手段としてのクリーニング装置8によって除去される。

【0072】続いて、前記工程を3回繰り返す、その都度、マゼンタトナーにより現像された第2色目のトナー画像、シアントナーにより現像された第3色目のトナー画像、ブラックトナーにより現像された第4色目のトナー画像が順次中間転写体5表面に転写、積層される。

【0073】その後、中間転写体5表面に対して離間状態にあった転写ベルト9が所定の押圧力をもって中間転写体5表面に圧接、駆動回転される。前記転写ベルト9は、バイアスローラ9a、及びテンションローラ9bによって支持され、前記バイアスローラ9aに対しては、第2の転写手段としての高圧電源10により、トナーの帯電極性とは逆極性の電圧（二次転写バイアス）が印加されることにより、第2の転写部位6bに所定のタイミングで搬送されてくる転写材P表面に、中間転写体5表面に形成されたトナー画像が一括転写（二次転写）され、この転写材Pは不図示の定着装置へと搬送され、永久画像として定着された後、機外へと排出される。

【0074】そして、二次転写が終了した中間転写体5表面に若干量残存するトナーは、所定のタイミングで中間転写体5表面に対して当接状態となるクリーニング装置11により除去される。

【0075】次に、本発明の弾性ブレード及び脂肪酸金属塩塗布機構を備えるクリーニング装置8について、図2を用いて説明する。

【0076】図2において、8aはクリーニングブレード、8bはトナー捕集シート、8cは廃トナー回収容器である。

【0077】先に述べた様に、一次転写が終了した感光ドラム1表面に若干量残存するトナーは、クリーニング装置8を構成するクリーニングブレード8aによって感光ドラム1から除去され、廃トナー捕集シート8bによ

ってクリーニング装置8の外部へ飛散すること無く、廃トナー回収容器8cに格納される。

【0078】また、クリーニング装置8内部には、クリーニングブレード8aの感光ドラム1の回転方向（図2中矢印A）に関して上流となる箇所に固定配置された固形状の脂肪酸金属塩8dと、前記潤滑剤8dと感光ドラム1に接触する様に、ブラシローラ8eが回転可能に設置される。ブラシローラ8eは所定の回転方向、速度（図2中矢印B方向は、カウンター方向）で回転駆動され、ブラシローラ8eに掻き取られた脂肪酸金属塩8dが感光ドラム1上に塗布される。

【0079】本発明では、脂肪酸金属塩8dとして、固形状のステアリン酸亜鉛、ステアリン酸鉄、ステアリン酸銅、パルチミン酸マグネシウム、パルチミン酸カルシウム、オレイン酸マンガ、オレイン酸鉛等を用いることが好ましい。

【0080】一方、クリーニングブレード8aは板金8fの先端部に一体的に保持されたポリウレタンゴムからなり、感光ドラム1に対して、所定の侵入量、設定角で当接されている。

【0081】

【実施例】以下本発明を、製造例、実施例及び比較例を用いて更に詳細に説明する。

【0082】（感光ドラム製造例）図3に示す様に外径が略60mmのアルミニウムからなる芯金1a上に、厚さ0.2μmのフタロシアニ化合物からなる電荷発生層1bを形成し、その上層には、厚さ20μmの、バインダーとしてのポリカーボネート中にヒドラゾン化合物を分散した電荷輸送層1cを形成した、いわゆる有機感光体を用いた。そしてこの感光ドラム表面の水に対する接触角は、83°であった。この感光ドラムを感光ドラムAとする。

【0083】また、図4に示すように、感光ドラムAの最外層に、表面の滑り性を向上させるための離型性層を設けた。これは、外径が略60mmのアルミニウムからなる芯金1a上に、厚さ0.2μmの、フタロシアニ化合物からなる電荷発生層1bを形成し、その上層には、厚さ15μmの、バインダーとしてのポリカーボネート中にヒドラゾン化合物を分散した電荷輸送層1cを形成し、更にその上層に、ディッピングにより厚さ4μmの表面離型層1dを形成することで得られる。この表面離型層1dは、紫外線硬化性を有するアクリルをバインダとし、これにフッ素粒子としての、その粒径がおよそ0.3μmのテフロン（商品名）を30%分散させてある。そしてこの感光ドラム表面の水に対する接触角は、96°であった。この感光ドラムを感光ドラムBとする。

【0084】〔トナー製造例1〕イオン交換水700重量部に、0.1M-Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>水溶液450重量部を投入し、60℃に加温した後、クレアミックスCLS-

10

20

30

40

50

30S (エム・テック社製)を用いて、4500rpmにて攪拌した。これに1.0M-CaCl<sub>2</sub>水溶液68重量部を徐々に添加し、リン酸カルシウム塩を含む

(モノマー) スチレン  
n-ブチルアクリレート  
(着色剤) C. I. ピグメントブルー15:3  
(荷電制御剤) ジ-tert-ブチルサリチル酸金属化合物  
(極性レジン) 飽和ポリエステル  
(酸価15, ビーク分子量12000)  
(離型剤) エステル系ワックス (融点60℃)  
(架橋剤) ジビニルベンゼン

上記処方方を60℃に加温し、均一に溶解、分散した。これに、重合開始剤2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)5重量部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

【0086】前記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、65℃、N<sub>2</sub>雰囲気下において、クレアミックスにて4500rpmで15分間攪拌し、重合性単量体組成物を造粒した。

【0087】その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、70℃に昇温し、12時間反応させた。重合反応終了後、80℃/減圧下で残存モノマーを留去し、冷却後、塩酸を加えリン酸カルシウム塩を溶解させた後、ろ過、水洗、乾燥して着色樹脂粒子(トナー粒子)を得た。

【0088】得られたトナー粒子100重量部に対して、個数平均粒径10nmである疎水性シリカを1.5重量部外添し、シアントナーAを得た。得られたトナーの物性を表1に示した。

【0089】[トナー製造例2] トナー製造例1の着色剤をキナクリドン顔料15重量部に変更した以外は、同様の操作を行いマゼンタトナーBを得た。得られたトナーの物性を表1に示した。

【0090】[トナー製造例3] トナー製造例1の着色剤をC. I. ピグメントイエロー10重量部に変更した以外は、同様の操作を行いイエロートナーCを得た。得られたトナーの物性を表1に示した。

【0091】[トナー製造例4] トナー製造例1の水系媒体調製をイオン交換水480重量部、0.1M-Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>水溶液670重量部、1.0M-CaCl<sub>2</sub>水溶

水系媒体を得た。

【0085】一方、

160重量部  
40重量部  
10重量部  
2重量部  
10重量部  
30重量部  
0.3重量部

液100重量部に変更した以外は、同様の操作を行いシアントナーDを得た。得られたトナーの物性を表1に示した。

【0092】[トナー製造例5] トナー製造例1の造粒時のクレアミックス回転数を3000rpmに変更した以外は、同様の操作を行いシアントナーEを得た。得られたトナーの物性を表1に示した。

【0093】[トナー製造例6] トナー製造例1の外添剤を、個数平均粒径4nmである疎水性シリカ1.0重量部に変更した以外は、同様の操作を行いシアントナーFを得た。

【0094】[トナー製造例7] トナー製造例1の外添剤を、個数平均粒径120nmである疎水性アルミナ2.0重量部に変更した以外は、同様の操作を行いシアントナーGを得た。

【0095】<実施例1~3および比較例1~5>先述の図1及び2に示した画像形成装置(クリーニング装置8内部には、ブラシローラ8eが回転可動に設置されており、周速V1=25mm/secで感光ドラムに対してカウンター方向に回転し、感光ドラムは、周速V2=120mm/secで回転するように設定した。この時、V1/V2=1.21である。また、脂肪酸金属塩8dとして、固形状のステアリン酸亜鉛を使用)に、上述の各トナーを用いて、高温高湿環境及び低温低湿環境下での5000枚の耐久試験で、クリーニング性の評価を行った。結果を表1に示す。

【0096】

【表1】

	トナー	トナーの形状係数		トナーの粒度分布 ( $\mu m$ )		外添剤の 個数平均 粒径 (nm)	感光ドラム 接触角 ( $^{\circ}$ )	クリーニング手段		クリーニング不良	
		SF-1	SF-2	個数平均 粒径	重量平均 粒径			回動	ブレード ( $\tan \delta; ^{\circ}$ )	高温高湿下	低温低湿下
実施例 1	A	115	121	5.47	6.74	10	B ; 96	ブラシ	8	発生せず	発生せず
実施例 2	B	119	130	5.59	7.02	10	B ; 96	ブラシ	10	発生せず	発生せず
実施例 3	C	118	125	5.33	6.53	10	B ; 96	ブラシ	8	発生せず	発生せず
比較例 1	D	108	110	2.92	3.85	10	B ; 96	ブラシ	8	初期より発生	初期より発生
比較例 2	E	125	135	8.53	10.9	10	B ; 96	なし	8	4500 枚発生	2000 枚発生
比較例 3	F	115	121	5.47	6.74	4	B ; 96	ブラシ	17	発生せず	3000 枚発生
比較例 4	G	115	121	5.47	6.74	120	B ; 96	ブラシ	1	2000 枚発生	4500 枚発生
比較例 5	A	115	121	5.47	6.74	10	A ; 83	ブラシ	10	3500 枚発生	2500 枚発生

## 【0097】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によって、トナー形状によらず、クリーニング不良が発生しにくく、安定した画像が得られる。

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明を好適に実施できる画像形成装置の概略図である。

【図 2】本発明に好適なクリーニング手段の概略図である。

【図 3】実施例用の感光ドラムの説明図である。

【図 4】比較例用の感光ドラムの説明図である。

## 【符号の説明】

1 感光ドラム（静電荷像担持体）

4 現像ユニット

5 中間転写体

8 クリーニング手段

8 a クリーニングブレード

8 b 廃トナー捕集シート

8 c 廃トナー回収容器

8 d 脂肪酸金属塩

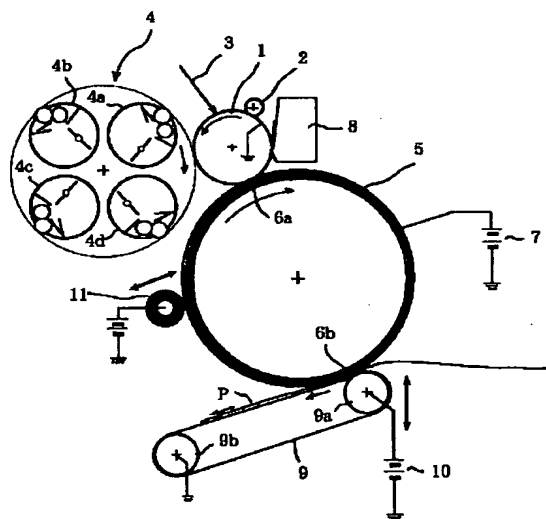
8 e ブラシローラ

9 転写ベルト

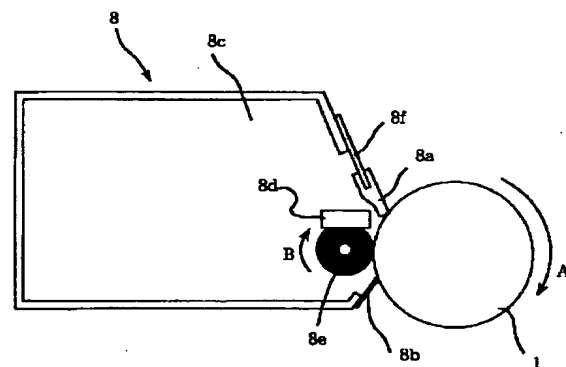
11 クリーニング装置

30 P 転写材

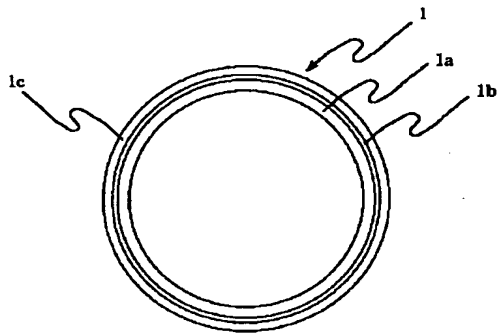
【図 1】



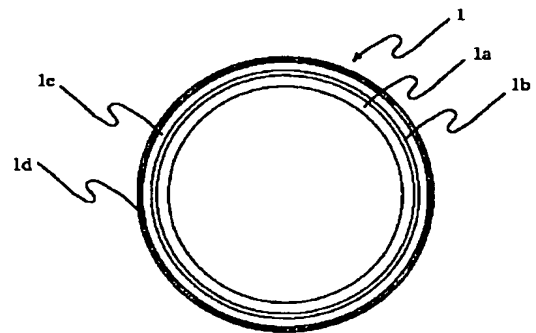
【図 2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup> 識別記号  
G 0 3 G 9/08  
15/08

F I テーマコード\* (参考)  
G 0 3 G 15/08  
9/08

3 7 4  
21/00 3 1 4

(72)発明者 馬籠 道久  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

F ターム (参考) 2H005 AA08 CB07 DA07 EA05 EA10  
2H034 AA07 BD00 BD07 BF02  
2H068 BB25 FC15  
2H077 BA10 GA12